

燃料 NO 生成的总包反应速率*

范耀国 徐明厚 袁建伟

(华中理工大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 基于全面化学反应体系, 对燃料 NO 的反应特性进行了详细的数值计算和理论分析, 指出了目前应用较多的 De Soete NO 总包反应模型的不足. 同时, 通过引入燃料氮氧化过程中关联组分 O 与 OH 离子的浓度和, 用多元回归的方法得到了燃料 NO 生成的总包反应速率表达式.

关键词 燃料 NO, 总包反应, 反应历程, 多元回归.

早在 70 年代初, 美、日等国就开展了对 NO_x 生成机理和控制手段的研究. 近年来, 对燃烧过程的数值模拟研究取得了十分可喜的成绩. 燃烧工作者迫切希望计算程序能够进一步对 NO_x 的生成作精确的预报. C F M C imbra^[1] 和 T Abbas^[2] 等在这方面作了有益的尝试, 取得了较好的成绩, 但在计算中采用的 NO_x 生成速率都是 De Soete^[3] 的研究结果. 这主要是因为 NO_x 生成的总包反应方面, 目前尚无突破性的进展. 本文在 De Soete 研究基础上, 基于 Miller & Bowman^[4] 全面化学反应模型, 通过回归分析的方法得到了燃料 NO 生成的总包反应模型.

1 De Soete 燃料 NO 生成模型

1974 年, De Soete 对层燃预混 C₂H₄/O₂/Ar 火焰进行了实验测量, 提出了燃料氮氧化的双平行竞争反应模型, 进而得到了 NO 生成的总包反应速率表达式. 该表达式简洁明了, 突出了影响燃料 NO 生成的主要因素. 但如深入分析、细细探究, 其中也不无值得商榷之处.

1.1 层燃一维实验条件对反应历程的模化

De Soete 的实验是在一维层燃炉中进行的, 根据预混燃气的质量流速将空间坐标换算成时间坐标, 从而探讨燃料氮氧化的反应历程. 除非反应是瞬间进行的, 否则气体流动必将对污染物的生成产生影响. 所以, De Soete 测得的 NO 实际上是化学反应和气体流动 2 方面相互

作用的结果, 而只从化学反应的角度对其进行考虑, 显然会带来一定程度的误差.

1.2 关于氧浓度

De Soete 得到的 NO 生成速率表达式为:

$$\frac{dX_{NO}}{dt} = 1.6 \times 10^8 X_{HCN} X_{O_2}^b \exp(-40000/RT) \quad (1)$$

其中, X_{NO} , X_{HCN} 和 X_{O_2} 分别是 NO, HCN 和 O₂ 的摩尔浓度, R 是通用气体常数, t 为反应时间, T 为反应温度, b 是 X_{O_2} 的指数, 根据 O₂ 摩尔浓度的高低在 0 到 1 之间变化, De Soete 给出了 b 随 $\ln X_{O_2}$ 变化的曲线关系.

由 De Soete 给出的结果, 当 $-3.5 \leq \ln X_{O_2} \leq -2$ 时, $b=0$, 也就是 $0.03 \leq X_{O_2} \leq 0.135$ 时, $X_{O_2}^b=1$, 在其他氧浓度情况下, $X_{O_2}^b < 1$, 这说明 3%—13.5% 是最有利于 NO 生成的氧浓度段, 在此浓度段, 氧量的多少对 NO 生成速率没有影响. 在燃料氮浓度、反应温度均在较大范围内变动时, 这一结论是否总是成立? 这种现象的存在如何进行解释? De Soete 的双平行竞争反应理论是很难回答这些问题的.

1.3 NO 生成与火焰形式

NO 的生成特性与火焰形式之间有十分密切的关系, 比如 C₂H₄/Air, H₂/O₂ 火焰中 NO 的生成情况就有明显差异^[5,6]. De Soete 只是对 C₂H₄/O₂/Ar 火焰中 NO 的生成进行实验, 严格

* 高等学校青年教师霍英东基金资助项目
收稿日期: 1997-01-13

说来,其结果只能反映该种形式火焰时 NO 的生成特性,并不具有普适性.对于其他的火焰形式,不能盲目采用该结果对燃料 NO 的生成进行计算.

此外,De S ete 的实验温度偏高,数据点个数也较为有限,这也可能使得他给出的 NO 生成速率表达式具有一定程度的片面性.

2 基于全面反应体系的数值简化

近年来,很多学者从反应动力学的角度对 NO 的生成特性进行了广泛的研究.这些工作进行得深入而细致,使得现已建立的详细基元化学反应体系(如 Miller & B wman 模型,简称 MB 模型)能够对气相燃烧时各种 NO 生成机理及喷氨脱硝、酸法脱硝等过程作相当精确的描述.由于燃烧过程中绝大部分化学反应都进行得相当快速,有关污染物生成的很多中间产物浓度很低而且存在时间极短,因而对污染物 NO 生成特性的实验研究就具有较大的困难性.在这种情况下,利用全面基元反应体系对 NO 生成特性进行研究受到广泛关注.

2.1 化学反应时间历程的计算

利用全面模型对预混气体的时间反应历程进行计算,可以得到各种组分浓度随时间、温度变化的关系.本文的目的就是要在不同燃烧温度、不同燃空比情况下,对燃料 NO 的生成进行计算,进而用回归分析的方法将 NO 的生成速率回归成相关组分浓度和反应温度的函数,以得到 NO 生成的总包反应模型.

笔者假设预混气体在一常压封闭腔中进行反应,封闭腔的容积随反应过程的进行而变化,整个反应体系涉及 II 个基元反应和 KK 种组分.对于反应体系中的每一组分 K ,其质量变化率完全由化学反应所控制,即:

$$\frac{dm_k}{dt} = V \dot{\omega}_k W_k \quad (k = 1, 2, \cdots, KK) \quad (2)$$

式中 m_k 是组分 K 的质量, W_k 是组分 K 的分子量, V 是封闭腔容积, $\dot{\omega}$ 是组分 K 的生成速率, $\text{m l/m}^3 \cdot \text{s}$.

令组分 K 的分子式为 $\mathcal{X}_k$,且 $\mathcal{X}_k$ 的化学计

量系数为 u_{ki} (为整数),则对于每一基元反应 i ,均可写成如下形式:

$$\sum_{k=1}^{KK} u_{ki} \mathcal{X}_k \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{KK} v_{ki} \mathcal{X}_k \quad (i = 1, 2, \cdots, II) \quad (3)$$

由于组分 K 的生成速率是所有包含组分 K 的基元反应速率的加权和,故

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{II} u_{ki} q_i \quad (k = 1, 2, \cdots, KK) \quad (4)$$

其中, $u_{ki} = v_{ki} - u_{ki}$, q_i 是反应 i 的反应速率,且

$$q_i = K_{fi} \prod_{k=1}^{KK} X_k u_{ki} - K_{ri} \prod_{k=1}^{KK} X_k v_{ki} \quad (i = 1, 2, \cdots, II) \quad (5)$$

X_k 是组分 K 的摩尔浓度, K_{fi} 和 K_{ri} 分别是反应 i 的正、逆向反应速率常数,由 Arrheni s 形式给出,可由美国 Sandia 实验室的 CHEMIKIN 软件包计算得到^[7].

在封闭腔体系中,混气的总质量保持不变,因而,(2)式可以写成质量分数的形式:

$$\frac{dY_k}{dt} = \nu \dot{\omega}_k W_k \quad (k = 1, 2, \cdots, KK) \quad (6)$$

Y_k 是组分 K 的质量分数, ν 是混气的平均比容.由于组分的生成速率 $\dot{\omega}$ 是温度的函数,一般还需联立能量方程才能求解,但本文旨在考察不同温度情况下 NO 的生成特性,因而可根据需要给定体系反应温度 T 随时间变化的关系(为方便起见,也可设定为常数),这样,式(6)的组分质量平衡方程组在不解能量方程的情况下就可进行直接求解.通常,大型组分平衡方程组具有严重的计算“刚性”^[8],因此对微分方程组(6)采用 Gear 算法进行计算求解.

2.2 NO 的生成与氧浓度的关联性

为了考察燃料 NO 的反应特性,本文采用 MB 全面模型对 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 预混火焰进行计算,燃料氮取为 HCN. MB 模型包含 235 个基元反应,涉及 51 种组分,能够对 C、H、O、N 气相体系中 N 化学的各种反应机理进行全面和比较精确的描述.混气中没有充入氮气,是为了避免热力 NO 的生成,从而反应得到的 NO 完全经由燃料 NO 模型生成.

图 1 和图 2 分别是对 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 预混气体在化学计量比燃烧和富燃燃烧时反应历程的

典型计算. 反应温度为 1600K, 压力 $1.0135 \times 10^5 \text{ Pa}$, HCN 初始质量分数为 $520 \times 10^{-6} (\text{g/g})$. 由图可以看到, 不管是化学计量比燃烧还是富燃燃烧, NO 的生成与 O_2 浓度之间的关联关系都不明显. 在反应初始阶段, 虽然 O_2 浓度很高, 但 NO 的生成量很低, 而且增长速度缓慢, 随着 O_2 质量分数的降低, NO 生成量在短时间

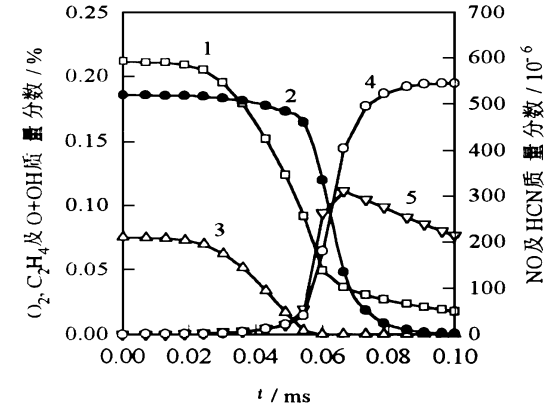


图1 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 化学计量比燃烧
初始时刻: $Y_{\text{O}_2} = 0.212, Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.075$
1. O_2 2. HCN 3. C_2H_4 4. NO 5. $10 \times [\text{O} + \text{OH}]$

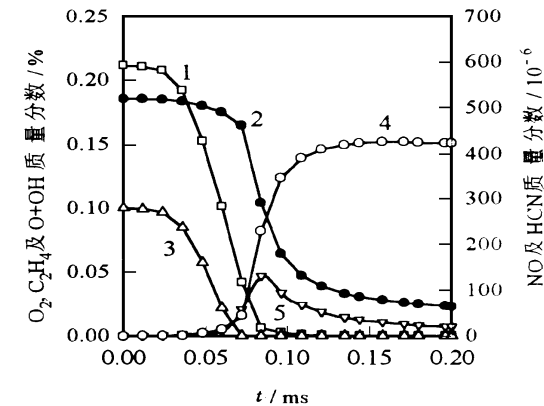


图2 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 富燃燃烧
初始时刻: $Y_{\text{O}_2} = 0.212, Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.10$
1. O_2 2. HCN 3. C_2H_4 4. NO 5. $10 \times [\text{O} + \text{OH}]$

由图 1 还可以看出, 化学计量比燃烧时, NO 快速生成段对应的 O_2 质量分数为 3%—10% 左右, 与 De S ete 的研究有很大程度的一致性; 而在富燃燃烧时, NO 快速生成段对应的

O_2 质量分数却为 0.5%—7% 左右 (如图 2), 这与 De S ete 的 NO 速率表达式就有较大出入.

有鉴于此, 笔者认为, NO 的生成并不直接与 O_2 浓度相关联. 对详细基元反应体系进行分析可知, 燃料氮 HCN 氧化成 NO 主要通过 3 种反应路径 (如图 3), 每一反应路径都需 O 或 OH 离子的直接参与, 因而它们浓度的高低将直接影响到 NO 的生成速率. 大量计算表明, O 和 OH 离子对 NO 具有基本相当的氧化能力. 因此, 影响 NO 生成速率的反应是反应体系中 O 离子与 OH 离子的质量分数之和, 为叙述方便, 不妨记为 $Y_{\text{O}+\text{OH}}$.

图 1、图 2 的计算结果表明, $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 虽然在数值上远比氧浓度小, 但它与 NO 生成速率之间却有很大的关联.

反应初期, 由 O_2 离解成的 O 离子浓度较低, C_2H_4 氧化的速率相应也较慢, 因而 C_2H_4 氧化过程中产生的 OH 离子浓度也低, 致使 $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 很低, NO 生成非常缓慢.

反应中期, 离解出的大量 O 离子很快与 C_2H_4 反应, 同时产生一定量的 OH 离子, 从而 $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 快速增大, NO 的生成速率也随之增大.

随着反应的继续进行, O_2 浓度降低, OH 离子逐步被消耗, $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 也开始降低, 而且, 燃料氮几乎全部被氧化, 所以 NO 生成量基本维持不变.

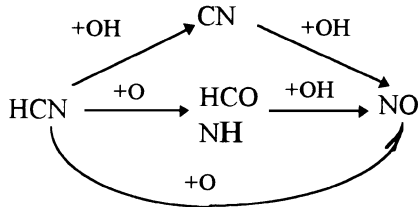


图3 HCN 向 NO 转化的主要途径

2.3 燃料 NO 总包反应模型的获得

基于前面的分析, 把 $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 作为 NO 生成速率的关联项比直接用氧浓度作为关联项更为合理. 因此, 在 1400—2200K 的温度范围, 对燃料 NO 的生成进行了大量的计算后, 采用多元回归, 将 NO 生成速率回归成燃料氮浓度、 $Y_{\text{O}+\text{OH}}$ 及燃烧温度的如下函数关系:

$$\frac{dY_{NO}}{dt} = 1.18 \times 10^9 (Y_{HCN})^{1.10} \cdot (Y_{O+OH})^{1.42} \exp(-2513/T) \quad (7)$$

对 C₂H₄ 火焰, Y_{O+OH}可由下面的回归式求得:

$$Y_{O+OH} = 4.28 \times (Y_{C_2H_4})^{-0.887} \cdot (Y_{O_2})^{2.08} \exp(-12300/T) \quad (8)$$

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{dY_{O_2}}{dt} = \frac{dY_{C_2H_4}}{dt} = -3.52 \times 10^9 (Y_{C_2H_4})^{0.403} \cdot (Y_{O_2})^{0.966} \exp(-17100/T) \quad (9)$$

式中, Y_{NO}, Y_{HCN}, Y_{C₂H₄}, Y_{O₂}分别是 NO、HCN、C₂H₄ 和 O₂ 的质量分数, Y_{O+OH}是 O 和 OH 离子的质量分数之和。

对于其他形式的碳氢燃料火焰, (7) 式仍可应用, 但需给出 Y_{O+OH}的计算式。

参 考 文 献

1 Cimbra C F M and Azeved J L T. 3-D numerical model for predicting NO_x emissions from an industrial pulverized

coal combustor. Fuel, 1994, **73**: 1190—1197
2 Abbas T et al. NO_x formation and reduction mechanism in pulverized coal flames. Fuel, 1994, **73**: 1423—1436
3 Sete G G De. Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen. 15th symposium (Int.) on combustion. 1975: 1093—1102
4 Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. Progress in Energy and Combustion Science, 1989, **15**: 287—338
5 Miller J A et al. The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂/O₂/HCN/Ar flames at low pressure. 20th Symposium (Int.) on combustion, 1984: 673—684
6 Peter Glarborg. Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor. Combustion and Flame, 1994, **99**: 475—483
7 Litz A E, Kee R J. A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. 1987, SAND 87—8248
8 Richard C Aiken. Stiff Computations. London: Oxford University Press, 1985: 21—43

• 环境信息 •

敬 告 作 者

目前, 我国不少图书馆、资料室、教学科研实验室和管理部门已配置了计算机, 光盘版期刊和网络期刊正是为了满足广大读者利用计算机查询和阅读而产生的出版物。电子出版物与纸版出版物比较, 具有查询快, 保存携带方便等优点。因此, 为了满足广大读者对《环境科学》这

份杂志创刊以来所发表论文的查询、阅读和保存的需要, 编辑部计划将本刊在 1976—1996 年间 129 期(包括 3 期增刊) 过刊发表的论文汇编在 1 张光盘上, 出版发行。不再给作者发稿酬, 凡是不愿意将自己的论文入辑的作者, 请见此告后在 1997 年 11 月前来函来电申明。

(《环境科学》编辑部

respectively. The COD_{Cr} removal efficiency is more than 80% and COD_{Cr} of the final effluent is decreased to less than 200mg/L which meet the requirement of the National Standard.

Key words: dye intermediate; J-acid waste liquor, T-bias acid waste liquor, chemical oxidation; Fenton reagent.

Project on Pursuit Regression Model on Concentration Forecast of Pollutant. Li Zhiyong (Dept. of Atmospheric Electronics Eng., Chengdu Institute of Meteorology, Chengdu 610041): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 38–40

A project in pursuit regression model concentration forecast of pollutant was investigated by analysing environmental monitoring data. Use is being made of the new idea of examination of data-simulation-forecast of project in pursuit regression techniques. Concentration forecast of water pollutants BOD and DO were carried out, respectively, using this model. The results of the forecasts showed that the qualified rates of fitting and forecasting of the model acquire 100% and 83.3%, respectively.

Key words: environmental pollution, pollutant, forecast, project in pursuit regression model.

Kinetic Study on the Biodegradation of Organic Pollutants in Coastal Seawater of Dalian. Tang Zhiyi, Zhong Jiti, Chen Yichen (Dept. of Environmental Eng., Dalian University of Technology, 116012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 41–44

In this paper, studies were carried out to determine the biological degradation kinetic characteristics of five kinds of organic pollutants in coastal seawater of Dalian. By adding benzene, nitrobenzene, phenol and aniline to natural seawater, respectively, the biochemical oxygen demand (BOD) of the organic compound was tested under different concentrations of 0.1mg/L, 0.3mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L etc.. Through data analysis, the kinetic

parameters K and L_0 of the compound were obtained (K represents first-order biodegradation rate constant, L_0 represents ultimate BOD). The mathematical model $y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ of the BOD, which was expressed by first-order reaction kinetics, well demonstrated the variation of BOD with time. The results calculated according to the model were similar to the experimental values. Some influence factors on the biodegradation rate of the compound were also analyzed and discussed in this paper. The conclusion was that biodegradation was mainly affected by molecular structure.

Key words: biodegradation, benzene, nitrobenzene, aniline, phenol, coastal seawater, biochemical oxygen demand.

Study on A Catalytic Experiment of Chemisorption of Catalytic Oxidation for SO_2 from the Smelting Waste Gas. Ning Ping, Sun Peishi, Song Wenbia (Dept. of Environmental Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 45–48

Additional experiments of catalytic oxidation of SO_2 in aqueous solution have been carried out at a smelting plant in a furnace where containing the sieve-plate, 16% (wt) H_2SO_4 has been obtained while the absorption efficiency of SO_2 is above 50%. Producing rate of H_2SO_4 is about 1.8% (wt)/h. The best ratio of solid and gases is $5\text{L}/\text{Nm}^3$. Addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and O_2 in the solution improves the absorption process. The change of SO_2 concentration has small effect on the absorption efficiency.

Key words: solid phase, catalytic oxidation, furnace, smelting waste gas.

Global Reaction Rate of NO Formation from Fuel Nitrogen. Fan Yagang, Xu Minghui et al. (National Laboratory of Coal Combustion, HUST, Wuhan 430074): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 49–52

Based on the detailed mechanism of nitrogen chemistry, the reaction characteristics of fuel

NO formation are discussed. The defects of Desulfurization model are shown through numerical calculation and the retical analysis. Further, after introducing the concept of "native oxygen concentration", the final NO formation rate is obtained by multiple non-linear regression method.

Key words: final NO, global reaction, native oxygen concentration, reaction pathway, multiple non-linear regression.

Study on Treatment of Emulsified Oil Wastewater by Ultrafiltration Method. Wang Jingrong, Wang Gangxia et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 53—55

In this paper, treatment of emulsified oil wastewater using chloromethylated polyethylene (CMPS), polyethylene and chloromethylated polyethylene (PS/CMPS), polyacrylonitrile (PAN), polyethylene and condensed n-polymerized product of phenolphthalein and dichlorodiphenylmethane (PS/PDC), polyethylene (PS) hollow fiber ultrafiltration membranes was studied. The influence of different factors, such as feed temperature, operating pressure and operating time on ultrafiltration performance, as well as recovery of the membrane property by cleaning procedure were investigated. The effect of CMPS, PS/CMPS hollow fiber membranes treating emulsified oil wastewater is better. The oil content in the permeating liquid met the standard for production recycling water. The proper operating conditions were: temperature 50°C, inlet pressure 0.12 MPa, exit pressure 0.10 MPa and cleaning agent 0.1 mol/L HCl.

Key words: emulsified oil wastewater, ultrafiltration, membrane, hollow fiber.

Study on Treatment of Textile Printing and Dyeing Wastewater with Facultative Aerobic Process. Guo Maixin, Yang Ganshen et al. (Zhejiang Industrial Environmental Protection Design Institute, Hangzhou 310005): *Chin. J. En-*

viron. Sci., **18**(4), 1997, pp. 56—58

The trial section showed that the process has the advantage of lower electricity consumption, bearing high pH value, degrading some part of organic material and increasing the ability of biochemical treatment. The results of pilot project showed that the pH value achieved 7.6—10.1 and COD concentration reached 894.0 mg/L in the effluent when the pH value was 8.8—12.5 and COD concentration was 1266.9 mg/L in influent. The removal rate of COD was 29.4%. The effluent quality met the GB8978-88 National Two-Grade Effluent Standard after the continued aerobic treatment.

Key words: facultative aerobic, textile printing and dyeing wastewater, treatment.

The Primary Study on Treatment of Ammonia Ac from Waste Water Using Emulsified Liquefied Membrane. Pan Liting, Zhang Yiren (Dept. of Chemistry, Fuyang Normal College, Fuyang 236032), Deng Chuan Yin (College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 59—61

In this article, emulsified liquid membrane separating was applied for pre-precipitating the wastewater from production of aminoj acid. Influences of separation efficiency such as kinds and concentration of surfactant and carrier, the internal reagent NaOH concentration, the pH of external phase were studied. The results indicated that the separation efficiency is over 60% when the liquid membrane of LMA-1 (3 g/100 ml kerosene oil), TOA (2 ml/100 ml kerosene oil) and 10% NaOH was used. The separation efficiency did not change as the oil phase was reused for many times.

Key words: emulsified liquid membrane, aminoj acid, wastewater treatment.

Study on Conversion of Two Monitoring Concentration of Atmospheric SO₂. Zhang Deqiang, Yang Mengde, Kong Guohua et al. (South China Institute of Botany, Chinese Academy of